E. Stocker

Kathodische Metallabscheidung in festen Elektrolyten

Sonderdruck aus HELVETICA CHIMICA ACTA, Vol. XXII. Fasc. Quartus

1939

Kathodische Metallabscheidung in festen Elektrolyten

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Emil Stocker
von Büron (Kt. Luzern)

Sonderdruck aus HELVETICA CHIMICA ACTA, Vol. XXII, Fasc. Quartus

Von der philosophischen Fakultät II

auf Antrag des Herrn Prof. Dr. V. KOHLSCHÜTTER angenommen.

Bern, den 23. Mai 1935. Der Dekan: P. ARBENZ.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen XXII Fasciculus Quartus.

105. Kathodische Metallabscheidung in festen Elektrolyten[1])

von **V. Kohlschütter** † und **E. Stocker**[2]).

(11. V. 39.)

I. *Einleitung.*

Die besondere Form, in der Metalle durch den elektrischen Strom abgeschieden werden, hat seit langem und bis auf den heutigen Tag immer erneut das Interesse auf sich gezogen. Es liegt in der Natur der Sache, dass Untersuchungen darüber zuerst und vor allem für den Spezialfall der Elektrolyse wässriger Lösungen angestellt worden sind, denn dieser kann wohl als das wichtigste Gebiet elektrochemischer Prozesse angesprochen werden. Ursprünglich war das Studium der Abscheidungsform nur auf praktische Zwecke gerichtet. Das Bedürfnis der Galvanotechnik bestand darin, Metalle einerseits in kompakten, als Werkstoffe verwendbaren Massen, anderseits als dünne, dichte und festhaftende Überzüge zu erhalten.

Später hat das Studium der Abscheidungsformen einen mehr systematischen Charakter angenommen. Es wurden dabei einige Fragen allgemeiner Natur in den Mittelpunkt gestellt. Einen Ausgangspunkt bildet dabei die Erkenntnis, dass elektrolytische Metallniederschläge stets krystallin sind, denn wo dies nicht schon die makro- oder mikroskopische Beobachtung zeigt, offenbart es die röntgenographische Untersuchung. Das Charakteristische und von Fall zu Fall Unterscheidende an einem elektrolytisch erzeugten Metall liegt daher in der Grösse und Ausbildung der Krystall-Individuen, auf die die Metallmasse verteilt ist, und in der Art, in der die Strukturelemente aggregiert und angeordnet sind. Infolgedessen ist die Forschung über diesen Gegenstand z. Zt. im wesentlichen nach folgenden Gesichtspunkten orientiert:

1. Da das Metall zunächst in Gestalt von Lösungs-Ionen vorliegt und sich hernach auf der Kathode im krystallischen Zustand vorfindet, wird angestrebt, aus beobachtbaren Erscheinungen der Metallkrystallbildung Schlüsse auf die Elementarvorgänge zu ziehen, die vom Ion zum Gitter-Atom führen.

2. Da sich die krystalline Struktur der Abscheidung (oder eine einzelne Eigentümlichkeit derselben) beim gleichen Metall oft weit-

[1]) XII. Mitteilung über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. XI. Mitteilung: Helv. **22**, 457 (1939).

[2]) Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1934/35 ausgeführt. Sie wurde durch meinen hochverehrten ehemaligen Lehrer, Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* angeregt und unterstützt. Der Text dieser Mitteilung ist z. T. noch von Herrn Prof. *Kohlschütter* geschrieben worden. *E. St.*

gehend und auffällig mit den Bedingungen der Elektrolyse ändert, sucht man ihre Abhängigkeit von bestimmten, als massgebend erkannten Faktoren — wie Temperatur, Stromdichte, Beschaffenheit des Elektrolyten, Abscheidungspotential usw. — immer eingehender zu ermitteln. Hierbei wird angenommen, dass die genaue Kenntnis der Einzelfunktionen schliesslich in den Stand setzen wird, die Erzeugung von Niederschlägen erwünschter Form zu beherrschen, obgleich nicht verkannt werden kann, dass die willkürliche Änderung eines bestimmenden Umstandes fast stets auch eine Änderung anderer nach sich zieht.

3. Da verschiedenen Metallen jeweils eine typische Abscheidungsform eigen ist, die sich mit den Bedingungen bei jedem in verschiedener Weise ändert, entsteht die Frage nach den Zusammenhängen mit der individuellen Stoffnatur und dem Wesen der Vorgänge und Bedingungskomplexe, die den spezifischen Aggregationstypus entstehen lassen.

Obwohl in allen drei Richtungen viel experimentelle Arbeit geleistet worden ist, sind noch längst nicht alle Erscheinungen, die bei der Abscheidung aus wässerigen Lösungen auftreten, geklärt. Ihre Mannigfaltigkeit ist hauptsächlich in zwei Momenten begründet:

Einerseits sind mit der elektrochemischen Reduktion der Ionen und der Metallkrystallbildung an der Kathode Bewegungsvorgänge im Elektrolyten verkuppelt, die auf elektrischer Überführung und molekularer Diffusion beruhen und den Zustand der an der Reaktion unmittelbar beteiligten Kathodenschicht nicht nur unübersichtlich machen, sondern auch dauernd verändern.

Anderseits kann das Lösungsmittel auf Grund seiner chemischen Eigenschaften in die Vorgänge an der Kathode eingreifen, indem es entweder selbst der Elektrolyse unterliegt oder mit den gelösten Bestandteilen sowie den Produkten der Ionenentladung in rein chemische Wechselwirkung tritt.

Diese Verhältnisse bringen es auch mit sich, dass über den Elementarvorgang der Metallbildung, d. h. die Art und Weise, in der Ionenentladung und Metallabscheidung sich abspielen, noch keine volle Übereinstimmung der Ansichten besteht. In der Hauptsache werden zwei Auffassungen hierüber diskutiert, von denen wahrscheinlich keine ausschliessliche Gültigkeit beanspruchen kann.

Erstens nämlich konnte daran gedacht werden, dass beim Eintritt der Elektrolyse nach Erreichung eines bestimmten Potentials Elektronen aus der Kathode austreten, durch welche die Kationen in der Kathodenschicht zu freien Atomen entladen werden, die dann zu Keimen zusammentreten und sich zu Krystallen entwickeln; m. a. W. die kathodische Metallabscheidung erschien einem gewöhnlichen — nur eben an die Kathodengrenze verlegten — Krystallisa-

tionsprozess vergleichbar, der vom Verhältnis Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit beherrscht ist.

Zweitens kann aber auch Entladung und Eintritt in das Krystallgitter als gleichzeitig erfolgend gedacht werden, so dass sie ein und derselbe Vorgang sind, indem die Kationen sich infolge elektrostatischer Anziehung gleich an denjenigen Stellen der Kathode anlagern, an denen sie durch Aufnahme von Elektronen aus ihr zum Metallatom und Gitterbestandteil werden.

Diese Ansicht, für die sich — besonders anhand theoretischer und experimenteller Untersuchungen von *Volmer* — gute Gründe geltend machen, dürfte wenigstens in den Fällen zutreffen, wo die Metallbildung aus einfachen Salzlösungen ohne merkliche „chemische" Polarisation erfolgt und zu gut ausgebildeten Krystallen führt. Dagegen ist nach Meinung mancher Forscher in Fällen, wo die Abscheidung starken Hemmungen durch Polarisation unterliegt und feinteilige Niederschläge entstehen, ein Vorgang wahrscheinlich, der eher der erstgenannten — früher allgemein bevorzugten — Auffassung entspricht oder in ihn übergeht.

Die Voraussetzungen und die Komplikationen für die elektrolytische Metallabscheidung sind nicht grundsätzlich andere, wenn an Stelle von wässrigen Lösungen Elektrolyte mit andern Lösungsmitteln oder Schmelzen[1]) verwendet werden.

Es hatte in zweifacher Hinsicht Interesse, die Metallabscheidung in festen Ionenleitern etwas näher zu untersuchen. Einmal war zu erwarten, dass die Verlegung der Reaktion in ein gittermässig geordnetes Medium einen Einfluss auf die Aggregationsweise des Metalls ausüben würde und dass unter den besondern Bedingungen, die hier durch den Zustand des Elektrolyten gegeben sind, auch besondere Erscheinungen bezüglich der Abscheidungsform auftreten würden. Sodann schien möglich, dass sich hier in Verbindung mit den Erfahrungen über den Leitungsmechanismus in festen Elektrolyten auch über den Vorgang der Ionenentladung sowie über den Zusammenhang zwischen ihm und der Form des entstehenden Metalls einiges feststellen liesse, was dann seinerseits durch den Gegensatz zur Beurteilung der Erscheinungen in flüssigen Elektrolyten dienen könnte; denn der Stromübergang im reell homogenen Diskontinuum eines Ionengitters wird sich anders vollziehen als in einem statistisch homogenen Diskontinuum, wie es in Schmelzen oder Lösungen vorliegt.

Systematische Untersuchungen über die Form, in der Metalle, die auch aus Lösung zu gewinnen sind, bei der Elektrolyse in Ionengittern entstehen, liegen nicht vor. In den zahlreichen Arbeiten

[1]) Soweit Metall aus ihnen noch fest abgeschieden wird.

über feste Elektrolyte, die sich vorwiegend mit der Leitfähigkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit, der Bestimmung der Überführungszahlen, der Prüfung des *Faraday*'schen Gesetzes und Potentialmessungen in isothermen Ketten und Thermoketten befassen, sind immerhin beiläufig manche Beobachtungen gemacht worden, die sich auf die Abscheidungsform beziehen und Hinweise für die Verfolgung dieser Seite der elektrolytischen Erscheinungen bei festen Leitern ergeben.

Als Untersuchungsmaterial sind dort vielfach und besonders eingehend Silber- und Bleihalogenide benutzt worden. Daher lag es nahe, bei eigenen Versuchen über die Metallabscheidung von den gleichen Substanzen, für welche das allgemeine elektrochemische Verhalten weitgehend klargestellt ist, auszugehen, zumal gerade für Blei und Silber die Abscheidungsart aus Elektrolytlösungen in Wasser und andern Lösungsmitteln in zahlreichen Arbeiten aus dem hiesigen Institut studiert worden ist, so dass nach dieser Richtung viel brauchbares Vergleichsmaterial zur Verfügung steht.

II. *Übersicht über frühere Arbeiten.*

Bei einem Rückblick auf mehr oder minder eingehende Angaben zur Morphologie von elektrolytischen Metallabscheidungen in festen Salzen müssen von vornherein zwei Erscheinungsgebiete auseinandergehalten werden, für welche die Verhältnisse wesentlich verschieden liegen im Hinblick auf die Bedingungen der Stromwirkung und die Art der Metallausscheidung, sowie die Vorstellungen, die man sich über den Mechanismus des Elektrizitätsdurchtrittes und der Metallbildung aus den Gitterionen zu machen hat.

Es handelt sich (A) um die Zerlegung von Verbindungen, die mindestens bei mässig erhöhter Temperatur relativ gute Leiter des Stromes sind und mit kleinen Spannungen auf sozusagen normalem elektrolytischem Wege kathodische Metallabscheidungen geben; (B) um Metallbildung in Salzen, die bei gewöhnlicher Temperatur praktisch Isolatoren und selbst bei Temperaturen, wo die Substanzen der ersten Gruppe schon gut leiten, schlechte Leiter darstellen, in denen jedoch der Stromdurchgang mit hohen Spannungen erzwungen werden kann und dann meist in Gestalt von Durchschlägen erfolgt, die von der Ausscheidung von Metall begleitet sein können. Leitung und Metallbildung vollziehen sich hier wahrscheinlich auf andere Weise als bei einer Elektrolyse im eigentlichen Sinne.

Es ist zweckmässig, sich hier zuerst einige allgemeine Erfahrungen über die festen Elektrolyte zu vergegenwärtigen.

Lange Zeit bestand die Ansicht, dass polare Substanzen nur im flüssigen, d. h. gelösten oder geschmolzenen Zustand die Fähigkeit besitzen, als „Leiter 2. Klasse“ zu fungieren, m. a. W. den Strom

unter Zerlegung und Transport von Materie zu leiten. Versuche besonders von *Tubandt* (seit 1920), die an Presskörpern von Silberhalogeniden und andern in der Wärme gutleitenden Schwermetallsalzen ausgeführt wurden, haben jedoch gezeigt, dass das wichtigste Kriterium elektrolytischer Stromleitung, das Gesetz von *Faraday*, auch für die festen Verbindungen gilt. Der Bestimmung der elektrochemischen Äquivalente stellen sich allerdings beträchtliche Schwierigkeiten entgegen, weil die Metalle nur selten als dichte, gleichmässig ausgebildete Ablagerungen an der Kathode, sondern meist in Form von Dendriten und Fäden auftreten, die leicht metallisch leitende Verbindungen zwischen den Elektroden herstellen und nicht im Ganzen erfasst werden können.

Die Schwierigkeiten wurden in den meisten Fällen dadurch überwunden, dass man α-Silberjodid als Zwischenleiter benutzte. Silber, das aus diesem Salz abgeschieden wird, neigt eigenartigerweise wenig zur Bildung von Fäden, sondern gibt dichte Niederschläge, während der Übergang der Ionen von ihm zu einem andern Salz nicht gestört wird.

Diese Beobachtung veranlasste z. T. die vorliegende Untersuchung, weil sie zeigte, dass dasselbe Metall bei gleichen Bedingungen aus verschiedenen festen Elektrolyten in spezifischer Form abgeschieden werden kann. Für die Charakteristik der festen Elektrolyte wurde sie wichtig, weil ihre Ausnützung ermöglichte, auch Überführungszahlen zu messen und damit die Verteilung des Stroms auf die Ionenarten festzustellen. Hierbei ergab sich als wichtige Eigentümlichkeit im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten, dass in den festen Verbindungen meistens nur eine Ionenart den Stromtransport besorgt, z. B. bei Silbersalzen das Kation, bei Bleichlorid das Anion.

Die Leitfähigkeit fester Elektrolyte ist im allgemeinen gering verglichen mit derjenigen von Schmelzen. Ein weiterer Unterschied gegenüber den flüssigen Elektrolyten liegt darin, dass gleichkonzentrierte Lösungen und Schmelzen spezifische Leitfähigkeiten von annähernd gleicher Grössenordnung aufweisen, während krystallisierte polare Verbindungen ein ziemlich mannigfaltiges Verhalten hinsichtlich des Leitvermögens zeigen.

So wurden z. B. bei 150° folgende Zahlen gefunden:

$\varkappa_{NaCl} = 2{,}5 \times 10^{-15}$, $\varkappa_{AgBr} = 10^{-5}$, $\varkappa_{Ag_2S} = 1{,}33$, $\varkappa_{Ag} = 4 \times 10^5\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ [1])

Mit steigender Temperatur erhöht sich die Leitfähigkeit, aber sehr verschieden bei den verschiedenen Substanzen.

Insgesamt ergibt sich aus dem Verhalten beim Stromdurchgang, dass auch in den festen polaren Verbindungen die Ionen als selbständige Einheiten eine massgebende Rolle spielen.

[1]) *Eggert*, Lehrb. d. physik. Ch., 2. Aufl., S. 351.

Die Entwicklung der Strukturlehre für Ionengitter hat dies bestätigt und zu einer Vertiefung der Vorstellungen über den Leitungsmechanismus geführt.

Im Krystallgitter werden die Ionen durch starke elektrostatische Kräfte gegenseitig in ihrer Lage gehalten. Es ist danach verständlich, dass ihrer Verschiebung durch den Strom beträchtliche Widerstände entgegenstehen, so dass sie schlechte Leiter sind. Die Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Temperatur erklärt sich nach *von Hevesy* durch die Steigerung der Wärmeschwingungen der Ionen, die eine Auflockerung des Gitters bewirkt. Hierdurch nähern sich die Anionen und Kationen zeitweise so weit, dass eine „Deformation" des Anions eintritt, indem seine Elektronenhülle zum Kation gezogen wird, wodurch die Nachbarionen eine schwächere elektrostatische Anziehung erfahren und im elektrischen Felde leichter verschoben werden können. In welchem Betrage die Verschiebung erfolgt und somit Leitfähigkeit auftritt, hängt von dem Mengen- und Grössenverhältnis, sowie der Polarisierbarkeit der Gitterionen ab. Mit zunehmender Polarisation bzw. Deformation der Anionen „entarten" die Kationen und wächst das Leitvermögen.

Für den Gegenstand unserer Versuche, die sich auf die Abscheidungsform der Metalle beziehen, sind vor allem die Erscheinungen an den Elektroden von Interesse. Im Folgenden sind daher Beobachtungen über die Ausscheidung von Elektrolysenprodukten sowie Aussagen über deren Entstehen, die sich in früheren Arbeiten finden, zusammengestellt, wobei vorab auf die zusammenfassenden Abhandlungen über die festen Elektrolyte in verschiedenen Handbüchern hingewiesen sei[1])[2])[3]), ferner auf ein Sammelreferat über die Ionenleitfähigkeit in festen Salzen von *W. Seith*[4]).

A. Beobachtungen über Metallabscheidung in gutleitenden festen Elektrolyten.

Die schon eingangs erwähnte Tatsache, dass bei den meisten gutleitenden festen Salzen während der Elektrolyse bald metallisch leitende Brückenbildung zur Anode eintritt, stand einer eingehenden Aufklärung der Verhältnisse lange Zeit im Wege. Erst *Tubandt* und seinen Mitarbeitern[5])[6])[7]) gelang es, unter Zwischenschaltung von α-Silberjodid diese Erscheinung zu unterdrücken, Ionenleitung nachzuweisen und Überführungszahlen zu bestimmen. Im Gegensatz zu den ziemlich kompakt-krystallinen Silberausscheidungen im α-Silberjodid stehen die Silberfäden, die sich alsbald bei Stromdurchgang im β-Jodid, im Silberbromid und -chlorid bilden und nach einiger Zeit Anlass zu

[1]) Handb. der Exp.-physik von *Wien* und *Harms*, Bd. XII, 1. und 2. Teil (1932 und 1933), verfasst von *C. Tubandt*.

[2]) Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik von *Eucken* und *Wolf*, Bd. **6**, Abschnitt II, verfasst von *W. Flechsig*.

[3]) Handb. der Physik von *Geiger* und *Scheel*, Bd. **13** (1928), verfasst von *G. v. Hevesy*.

[4]) *Seith*, Z. El. Ch. **42**, 635 (1936).

[5]) *C. Tubandt* und *S. Eggert*, Z. anorg. Ch. **110**, 196 (1920).

[6]) *C. Tubandt* und *S. Eggert*, Z. anorg. Ch. **115**, 105 (1921).

[7]) *C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold*, Z. anorg. Ch. **197**, 225 (1931).

Schmelzrinnen geben, die dann fast allein den Stromtransport übernehmen. Mit Hilfe der Kombination mit α-Silberjodid gelang es aber, reine Ionenleitung für alle genannten Silberhalogenide nachzuweisen; die Überführungsmessungen ergaben, dass die Leitung ausschliesslich durch das Kation erfolgt.

Etwas andere Ausbildungsformen zeigt das kathodisch abgeschiedene Blei in festem, aus der Schmelze erstarrtem Bleichlorid. Bei 300° kann man lange Zeit beträchtliche Ströme durchschicken unter ständigen kleinen Schwankungen und dauernder Widerstandsverminderung. Das Blei durchsetzt in äusserst feiner Verteilung den Elektrolyten und färbt ihn schwarz. Unter dem Mikroskop erscheinen die Bleikryställchen als dichtes Netzwerk, scheinbar ohne innern Zusammenhang.

Bleibromid zeigt ähnliche Erscheinungen, doch ist die Neigung zur Ausbildung von Dendriten gegen die Anode hin verstärkt, und sehr ausgeprägt tritt diese Eigentümlichkeit bei Bleijodid auf; bereits ganz geringe Strommengen rufen hier Brückenbildung hervor.

Bei Bleichlorid und bei Bleibromid wurde einwandfrei reine Anionenleitung nachgewiesen, während bei Bleijodid Anion und Kation am Stromtransport beteiligt sind.

Das letztgenannte Salz ist übrigens noch insofern interessant, als in ihm Leitfähigkeit und Überführungszahlen von der Krystallrichtung abhängig sind. *Seith*[1]) wies nach, dass die Bleiionen in seinem hexagonalen Schichtengitter nach allen Richtungen ungefähr die gleiche Beweglichkeit haben, dass sich jedoch die grösseren Jodionen fast nur längs der Krystallschichten, nicht senkrecht zu ihnen bewegen können.

Wir kommen hier noch einmal auf die Frage des Leitungsmechanismus in festen polaren Verbindungen zurück, da sich von ihr aus Gesichtspunkte für die Richtung ergeben, in welcher Beobachtungen über die Abhängigkeit der Abscheidungsform der Metalle von den Bedingungen des Stromdurchgangs anzustellen sind.

Eine Darstellung des Mechanismus der Elektrizitätsleitung zu geben, die für alle polaren Verbindungen in gleicher Weise gilt, stösst angesichts der mannigfaltigen Beobachtungen auf beträchtliche Schwierigkeiten. Wie in den vorausgehenden Abschnitten hervorgehoben wurde, muss ein Unterschied gemacht werden zwischen den schlechtleitenden Materialien wie Steinsalz und den um mehrere Zehnerpotenzen besser leitenden Silber- und Bleisalzen. Bei jenen haben wir es offenbar primär mit Elektronen zu tun, die durch das elektrostatische Feld im Krystallgitter in beschleunigte Bewegung geraten und Stossionisation bewirken, was im nächsten Abschnitt noch eingehender dargestellt werden soll. Für die gut leitenden Verbindungen hingegen kommen als Stromträger nur die Ionen in Betracht, falls nicht etwa von vornherein metallische (elektronische) Leitung vorliegt, was hier ausser Betracht gelassen wurde.

Einen ersten Einblick in den Leitungsmechanismus der gut leitenden Substanzen geben die Überführungszahlen. Aus der Temperaturfunktion des Leitvermögens lässt sich weiter schliessen, dass eine Ablösungsarbeit („Auflockerungswärme") der verschiedenen Ionensorten massgebend ist für die Leitfähigkeit.

Es würde zu weit führen, hier näher auf die neueren Anschauungen vom Bau der Realkrystalle, die besonders von *Smekal* und von *Wagner* entwickelt wurden, einzugehen, obwohl sie für die Untersuchung der Metallabscheidungen in Krystallen von Bedeutung sind; jedoch soll noch speziell auf die Vorstellungen von *G. von Hevesy*[2]) hingewiesen werden, der Diffusion und Leitfähigkeit auf Grund der Ionenbeweglichkeit miteinander in Beziehung bringt und den Platzwechsel als allgemein möglichen, echten Gittervorgang ansieht. Es ist einleuchtend, dass irgendwelche Störungen der idealen Gitteranordnung die Ionenbeweglichkeit und Platzwechselgeschwindigkeit durch Verringerung der die Beweglichkeit hemmenden Krystallkräfte begünstigen müssen. Als Ursache kommen ausser der lokalen Anhäufung thermischer Energie, die zur Schwächung der elektrostatischen

[1]) *Seith*, Z. El. Ch. **39**, 538 (1933).
[2]) *G. v. Hevesy*, Z. El. Ch. **39**, 490 (1933).

Anziehungskräfte führt, freie Oberflächen, Krystallitverfeinerung, Verunreinigungen in Betracht; denn diese wirken in derselben Richtung wie die in rascher Folge an verschiedenen Stellen auftretende Energieanhäufung, indem sie bedingen, dass die Ionen längere Strecken als im einheitlichen, ungestörten Krystall zurücklegen können, bevor sie wieder eingebaut werden. Für verschiedene Salze tritt die grosse Bedeutung der krystallchemischen Grössen hervor. Für ein und dasselbe Kation (z. B. für $Ag^{\cdot}$) zeigt sich nämlich, dass je kleiner die Elektronenaffinität bzw. je grösser die Polarisierbarkeit des Anions ist, desto leichter das Kation einen Platzwechsel vornehmen kann. Die grössten Beweglichkeiten findet man demnach an der Grenze des Übergangs von der salzartigen, heteropolaren zu metallischer Bindung, d. h. beim Jodid, Sulfid, Tellurid. Entsprechende Verhältnisse ergeben sich beim Vergleich verschiedener Salze mit demselben Anion: Natriumchlorid als ausgesprochen heteropolare Verbindung besitzt kleinere Ionenbeweglichkeiten als Bleichlorid mit den schon etwas entarteten $Pb^{\cdot\cdot}$- und Cl'-Ionen. (Die vollkommen entarteten Ionen in den Molekelverbindungen sind wieder charakterisiert durch eine äusserst geringe Beweglichkeit ihrer Bausteine (Cl_2).)

Die Gegenüberstellung der Erfahrungen und Anschauungen über das unterschiedliche Verhalten gut- und schlechtleitender Verbindungen legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, wie polare Krystalle, die bei tieferer Temperatur noch schlechte Leiter sind, aber bei Erhöhung der Temperatur recht gut leiten (wie z. B. $PbCl_2$: $\varkappa_{160^\circ} = 3 \times 10^{-8}$, $\varkappa_{480^\circ} = 3 \times 10^{3}$) reagieren, wenn bei gewöhnlicher Temperatur hohe Spannungen angelegt werden. Es konnte erwartet werden, dass dann der Mechanismus des Stromübergangs und der Metallausscheidung sich demjenigen nähern würde, der beim Durchschlagen von Gittern vom Natriumchlorid-Typus besteht, und infolgedessen andersartige Erscheinungen auftreten würden als bei einer „normalen" Elektrolyse derselben Substanz, für die die Voraussetzungen erst in der Wärme gegeben sind.

Derartige Versuche werden im Folgenden beschrieben und bilden einen wesentlichen Teil unserer Arbeit. Anderseits wird durch die wiedergegebenen Betrachtungen die Aufmerksamkeit auf den Einfluss gelenkt, den die Beschaffenheit der dem Stromdurchgang ausgesetzten krystallisierten Körper auf die Art der Metallabscheidung ausübt. Infolgedessen bildet die Untersuchung des Verhaltens der gleichen Substanz in verschiedener Form einen weiteren Gegenstand der Versuche.

B. Metallabscheidung infolge Elektrizitätsdurchtritts in schlecht leitenden Elektrolyten.

Gegenüber den im vorausgehenden Abschnitt besprochenen Erscheinungen zeigen sich andersartige oder zum mindesten extreme Verhältnisse beim Stromdurchgang durch schlecht leitende Substanzen vom Typus des Natriumchlorids und ähnlicher Verbindungen. Die Erfahrungen, die hiebei gesammelt wurden, können wertvolle Hinweise für die Technik der elektrischen Isolatoren ergeben, sollen aber in diesem Rahmen nur anhand einiger Beispiele kurz aufgeführt werden.

Als geeignete Substanz ist immer wieder Natriumchlorid herangezogen worden, nicht zuletzt deshalb, weil seine Krystallstruktur wohlbekannt und krystallographisch leicht festzulegen ist. Der Stromdurchgang durch Einkrystalle kann durch hohe angelegte Spannungen oder Stosspannungen erzwungen werden und erfolgt umso leichter, je höher die Temperatur ist. *Inge* und *Walther*[1])[2]) haben mit Stosspannungen und der Elektrodenanordnung Spitze gegen Platte Entladungsbahnen festgestellt, die krystallographisch orientiert sind, nämlich vorzugsweise in Richtung der Würfeldiagonalen oder seltener der Flächendiagonalen. Auch *Lass*[3]) kam zu ähnlichen Ergebnissen, insbesondere zu dem, dass die Richtung der Durchschlagsbahn unabhängig vom geometrischen Bau des Feldes und der Elektrodenform ist.

---

[1]) *L. Inge* und *Alex. Walther*, Z. Physik **64**, 830 (1930).
[2]) *L. Inge* und *Alex. Walther*, Z. Physik **71**, 627 (1931).
[3]) *J. Lass*, Z. Physik **69**, 313 (1931).

Von einer Gruppe ukrainischer Autoren[1]) werden dendritische Strombahnen, die als Ablagerungen metallischen Natriums angesehen werden, beschrieben. Die Art der Ausbildung wird durch die Temperatur bestimmt: bei 550–600° feinteilig, in fackelähnlicher Form, bei 400° baumartig mit Bevorzugung der Würfelkanten. Die Dendriten sind bei ihrer Entwicklung durch den Krystall als Vorboten des Wärmedurchschlags anzusehen, der durch Bildung eines Schmelzkanals erfolgt, sobald Dendritäste bis zur Anode durchgewachsen sind. Die Durchschlagsspuren, die unterhalb 150° durch Stromstösse erhalten wurden, verlaufen in Richtung der Raumdiagonalen, oberhalb 150° in Richtung der Würfelkanten. Sie haben im durchfallenden Licht eine blauviolette Färbung, die nicht ohne weiteres als von kathodisch abgeschiedenen Produkten herrührend angesehen werden kann, sondern mit dem Elektronenübergang von Chlorionen zu Natriumionen in Zusammenhang gebracht werden muss, ähnlich wie z. B. in den Elektronenwanderungsversuchen im Kaliumchlorid von *Pohl*[2]). Massgebenden Einfluss für die Ausbildung der Dendriten sowie des Durchschlags spielt bei den Stromstössen die Impulsfrequenz, worauf aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

Mit dem Mechanismus des Elektrizitätsdurchgangs befasste sich *Joffé*[3])[4]), der ursprünglich für die Einleitung des Durchschlags die freien Ionen verantwortlich machte, die Anlass zu einer Ionenlawine geben sollten. Demgegenüber stehen die Ansichten *A. von Hippel*'s[5])[6]), der auf Grund von Durchschlagserscheinungen im homogenen elektrischen Felde und unter Drosselung des Stromes im Moment des Durchschlages auf sehr kleine Beträge zum Ergebnis kommt, dass primär die Elektronen für den Durchschlag verantwortlich sind. Die Versuche, die hauptsächlich am Natriumchlorid durchgeführt wurden, zeigen, wie die Versuche der andern Autoren, die krystallographische Orientierung der Durchschlagsbahnen, d. h. sie bevorzugen die Richtung der Flächendiagonalen und der Würfeldiagonalen. Die von den Elektronen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes eingeschlagenen Richtungen sind gekennzeichnet durch niedrigste oder am wenigsten steil verlaufende Potentialschwellen zwischen den einzelnen Gitterpunkten. Die Elektronen laufen zwischen zwei Ionenreihen des Gitters in beschleunigter Fallbewegung hindurch, wobei sie Energie aufnehmen und schliesslich Stossionisation bewirken. Durch Zusammenwirken von Primär- und Sekundärelektronen kann sich eine *Townsend*'sche Elektronenlawine bilden, die den Durchschlag bedingen dürfte.

Dass bei den Durchschlagserscheinungen solcher Art auch die Ionen, wenn nicht primär so doch sekundär, beteiligt sind, geht aus den Versuchen von *Steinmetz*[7])[8]) hervor, der das Auftreten metallischen Natriums in Funkkanälen durch alkalische Reaktion auf Wasserzusatz nachweisen konnte. Damit ist Ionenentladung wie in jeder andern Elektrolyse festgestellt.

III. *Versuche.*

A. Wahl des Versuchsmaterials und Versuchsanordnung.

Wie bereits in der Einleitung gesagt wurde, haben wir für unsere Versuche hauptsächlich Blei- und Silberhalogenide benutzt; einige Gründe, die sie besonders geeignet erscheinen liessen, wurden schon angeführt, weitere seien hier hinzugefügt:

---

[1]) *J. Kurtschatow, C. Sinelnikow, O. Trapesnikowa, Ant. Walther,* Phys. Z. Sowjetunion **1**, 337 und 353 (1932).

[2]) *Pohl,* Naturwissensch. **20,** 932 (1932).

[3]) *Joffé,* Phys. Z. Sowjetunion **1**, 155 (1932).

[4]) *A. Alexandrow, A. Joffé,* Phys. Z. Sowjetunion **2**, 527 (1932).

[5]) *A. v. Hippel,* Z. El. Ch. **39,** 506 (1933).

[6]) *A. v. Hippel,* Z. Physik **98,** 580 (1936).

[7]) *H. Steinmetz,* Centr. Mineral. etc. **1932** [A] 139.

[8]) *H. Steinmetz,* Neues Jahrb. Mineral. etc., Beil.-Bd. **65** [A] 119 (1932).

Die Substanzen gehören zu den bestleitenden festen Elektrolyten, ihre Überführungszahlen, Leitfähigkeiten und deren Temperaturgang sind bekannt. Man konnte danach schon bei niedriger Spannung merkliche Elektrolyse erwarten, so dass extreme Bedingungen, wie sie für Steinsalzdurchschläge notwendig sind, nicht angewendet zu werden brauchten. Ferner sind diese Salze als mikroskopisch gut beobachtbare Objekte herzustellen, entweder als dünne Einkrystalle durch Sublimation oder als geschnittene oder geschliffene Platten oder Spaltplatten aus Schmelzen. Das bedeutet insofern einen Vorzug, als Presskörper den Nachteil der Undurchsichtigkeit und des Fehlens einer krystallographischen Orientierung haben. Für wichtig wurde auch gehalten, dass die Krystallgitter der Blei- und Silberhalogenide im wesentlichen bekannt sind. Schliesslich ist von Wert, dass die Aggregationsformen der aus wässriger Lösung, also unabhängig vom Einfluss des Krystallgitters kathodisch abgeschiedenen Metalle eingehend untersucht sind (*Kohlschütter* und *Uebersax*[1]), Bleiabscheidungen; *Kohlschütter* und *Torricelli*[2]), Silberabscheidungen).

Die Bedingungen, unter denen die Elektrolyse stattfinden sollte, waren natürlich massgebend für die Versuchsanordnung. Entsprechend der beim Studium elektrolytischer Abscheidungsformen aus Lösung von *Kohlschütter* und seinen Mitarbeitern mit Vorteil befolgten Methode wurde von vornherein mikroskopische Beobachtung während des Vorgangs angestrebt.

Da vielfach höhere Temperaturen erforderlich waren, wurde die Elektrolyse in diesen Fällen in einem kleinen elektrischen Ofen von zylindrischer Form durchgeführt, dessen Innenraum unten und oben durch Glimmer abgedeckt wurde und der so dimensioniert war, dass er zwischen Tisch und Tubus eines Mikroskops passte.

Die Anordnung der Elektroden gestaltete sich nach dem Objekt und nach der wünschbaren Stromstärke. Wo nur mit geringen Spannungen gearbeitet wurde und infolgedessen nur kleine Ströme auftraten (z. B. bei der Messung von Zersetzungsspannungen), wurden plattenförmige Elektroden federnd angepresst. Als Untersuchungskörper dienten in diesem Fall entweder angeschliffene Krystallstücke oder dünne gepresste Tabletten. Für die mikroskopische Beobachtung an sublimierten Bleichlorid-Einkrystallen erwiesen sich zwei parallele, auf einen kleinen Glasrahmen gespannte Platindrähte als günstig, auf die der zu untersuchende Krystall aufgeschmolzen werden konnte. — Für höhere Spannungen von einigen Tausend Volt eigneten sich gut spitzenförmige Elektroden mit geringer Kontaktfläche (Stahlnadeln). Entweder wurden die Krystallstücke dazwischen eingespannt oder zwei Spitzen wurden federnd aufgepresst. Bei besonders

[1]) *Kohlschütter* und *Uebersax*, Z. El. Ch. **30**, 72 (1924).
[2]) *Kohlschütter* und *Torricelli*, Z. El. Ch. **38**, 213 (1932).

hohen angelegten Spannungen war es oft nötig, Funkenüberschläge durch die Luft durch Einbetten der Krystalle in Transformatorenöl oder durch Dazwischenlegen von Glimmerblättern zu verhindern.

Zur Temperaturmessung wurde ein Silber-Konstantan-Thermoelement verwendet, das in den Innenraum des Ofens hineinragte. Der Deckel des Ofens mit den nötigen Aussparungen für das Thermoelement und für die Elektroden war aus Asbestschichten mit Wasserglas zusammengeklebt und besass ein Fenster aus Glimmer. Ein gutes Einhalten der Temperatur war möglich.

Die Metallabscheidungen versprachen besondere Effekte bei Anwendung verschiedener Spannungen. Es wurden Elektrolysen durchgeführt (1) im Gebiet von der Zersetzungsspannung bis 70 Volt und (2) im Gebiet von 500 bis mehrere Tausend Volt. Für den Bereich (1) wurde eine Akkumulatorenbatterie verwendet, während für die höheren Spannungen im Bereich (2) eine 20-plattige *Töpler*'sche Influenzmaschine, deren maximale Stromstärke ungefähr 0,2 MA betrug, gute Dienste leistete. Die Spannungsregulierung erfolgte im ersten Fall durch Abgreifen an einem Gefällsdraht (Potentiometerschaltung). Im zweiten Fall war parallel zur Elektrolysierzelle eine Gasentladungsröhre geschaltet, deren Spannungsabfall durch Verändern ihres Gasdruckes mit Hilfe einer angeschlossenen Wasserstrahlpumpe regliert werden konnte. Dadurch war es möglich, durch Variieren des Gasdruckes verschiedene Spannungen an den Krystall zu legen. Zwei *Braun*'sche Elektrometer mit den Messbereichen bis 1500 bzw. bis 10000 Volt dienten zur Messung im Bereich der hohen Spannungen. Die Ströme wurden mit Galvanometern (1 Teilstrich $= 10^{-5}$ bzw. $5 \cdot 10^{-7}$ A) gemessen. Bei den Versuchen mit Batteriespannung waren sie gegen hohe Kurzschlussströme durch vorgeschaltete Schutzwiderstände gesichert.

B. Beobachtungen und Ergebnisse.

1. Bleichlorid.

a) Kathodische Abscheidungsformen im Gebiet niedriger Spannungen.

Bei der Elektrolyse von grösseren vielkrystallinen Blöcken aus erstarrten Schmelzen bei *270—300°* zeigt sich immer eine langsame Abnahme der angelegten Spannung (60 V), während die Stromstärke bis zur Kurzschlusstromstärke wachsen kann. Häufige kleine Schwankungen verraten dünne Strombrücken, die wieder durchschmelzen. Die ganze Masse färbt sich von der Kathode aus dunkel; die Schwärzung macht aber oft Halt an Krystallitgrenzen, wo offenbar die Stromleitung durch Spalten unterbrochen ist. Die Bruchflächen der elektrolysierten Stücke weisen Bleidendriten in unregelmässiger netzartiger Anordnung auf. Figur 1 (Tafel I) zeigt Bleidendriten in der Nähe der Oberfläche eines vielkrystallinen Blocks.

Durch langdauernde Sublimation unter vermindertem Druck (2 Tage) und nahe dem Schmelzpunkt gelingt es, mm- bis cm-grosse Bleichlorid-Blättchen zu gewinnen, die sich optisch als Einkrystalle erweisen und stellenweise vollständig klar und durchsichtig sind. Sie liessen sich bei vorsichtiger Behandlung auf zwei Platin-Elektroden aufschmelzen und unter dem Mikroskop bei beliebiger Temperatur elektrolysieren. Der Abstand der als Elektroden dienenden zwei parallel gespannten Platin-Drähte betrug je nach Krystallgrösse 2 bis 4 mm.

Im Spannungsgebiet von 60 V erhält man stets Dendriten, die von der Kathode aus in ziemlich unregelmässigen Formen und durchaus nicht immer auf dem kürzesten Weg gegen die Anode wachsen. An vielen Stellen kann man aber doch bevorzugte Richtungen der Dendritäste feststellen und zwar in der Weise, dass der Winkel, den die beiden Hauptrichtungen miteinander bilden, von einer Krystallachse (Auslöschungsrichtung) halbiert wird. Die in Figur 2 wiedergegebenen Bleiabscheidungen sind bei 60—70° erhalten worden. Die optischen Auslöschungsrichtungen des Bleichloridkrystalls fallen mit den Bildrändern zusammen. Die räumliche Ausdehnung der Dendriten im Bleichlorid erklärt die teilweise Verschwommenheit des mikroskopischen Bildes. Immerhin ist aber zu erkennen, dass schon die einzelnen prismatischen Elemente der Dendriten nach der Lage des Elektrolyten krystallographisch orientiert sind. Bei höhern Temperaturen werden die Verästelungen feiner und oberhalb des Bleischmelzpunktes bestehen die Abscheidungen aus einem aus Bleitröpfchen gebildeten Nebel. Gewisse Vorzugsrichtungen sind aber noch erkennbar. — Neben den dendritischen Abscheidungen bilden sich, besonders nach längerer Elektrolysierdauer, runde Kanäle, die als Schmelzrinnen anzusehen sind und die auch die Ursache fortwährender kleiner Stromschwankungen und lokaler Kurzschlüsse sein dürften.

b) Kathodische Abscheidungsformen im Gebiet höherer Spannungen.

Etwas andere Erscheinungen beobachtet man im Spannungsgebiet 500 bis mehrere Tausend Volt bei Zimmertemperatur. Auch hier kann man wieder Dendriten beobachten und zwar in der Anordnung symmetrisch zu einer Krystallachse (Figur 3 und 4). Sie wachsen meist durch den ganzen Krystall, nicht nur etwa an der Oberfläche. Als neue Abscheidungsform treten in diesem Spannungsgebiet, wie man in Figur 4 erkennen kann, geradlinige Bleifäden auf, die streng in einer optischen Auslöschungsrichtung verlaufen und den grösseren Winkel der Hauptrichtungen der Dendriten halbieren. Eine untere Spannungsgrenze für ihr Erscheinen konnte nicht genau festgelegt werden. Bei Spaltstücken aus Schmelzen

Fig. 1. Pb in $PbCl_2$ 15×

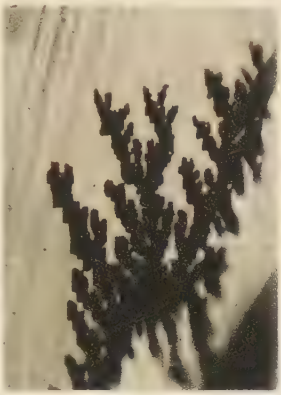


Fig. 2. Pb in $PbCl_2$ 162×

Fig. 3. Pb in $PbCl_2$ 162×

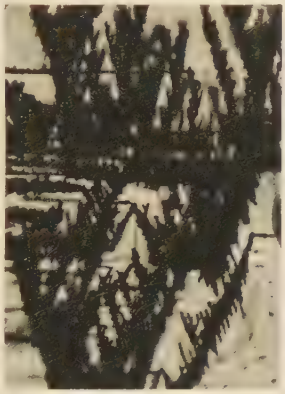


Fig. 4. Pb in $PbCl_2$ 162×

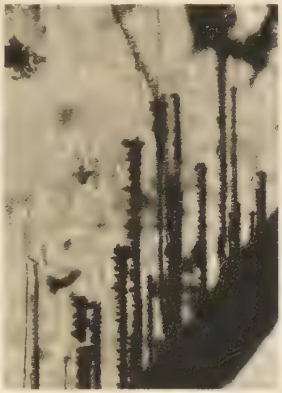


Fig. 5. Pb in $PbCl_2$ 54×

Fig. 6. Pb in $PbCl_2$ 162×

Fig. 7. Pb in $PbCl_2$ 162×

Fig. 11. Pb in gelb. PbO 372×

Fig. 12. Ag in AgCl 54×

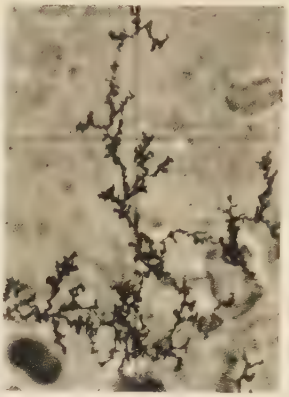


Fig. 13. Ag in AgCl 162×

Fig. 14. Ag in AgCl 54×

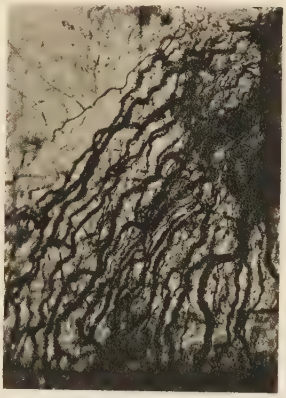


Fig. 15. Ag in AgCl 54×

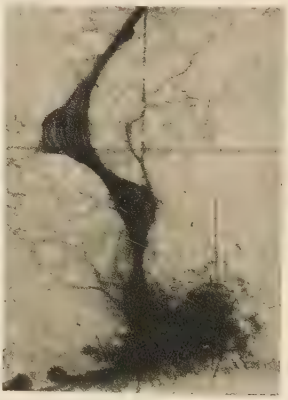


Fig. 16. Ag in AgCl 162×

Fig. 17. Ag in AgCl 54×

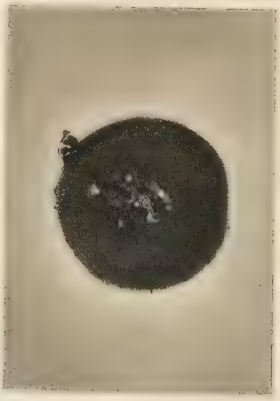


Fig. 19. J in α-AgJ 12×

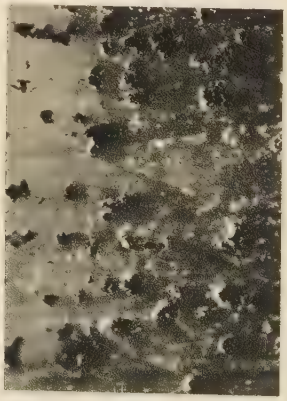


Fig. 20. Ag in α-AgJ 12×

wurden sie schon bei 1000 V erhalten, während sie in sublimierten Krystallen erst etwa von 3000 V an beobachtet wurden. Die angelegte Spannung schwankt dann stets stark und sinkt auf einige Hundert Volt. Begünstigt wird ihre Bildung durch Stromstösse, z. B. beim Öffnen und Schliessen des Stromkreises. Ihr Wachstum der Länge nach ist sehr rasch; zuerst sind sie nur dünn, dann verdicken sie sich, schliesslich wachsen Dendriten von ihnen aus (Figur 5 und 6, Fadenkreuz, Auslöschungsrichtungen und Bildränder parallel). Der Ausgangspunkt der Fäden ist meistens eine schon vorhandene Bleiabscheidung am Rand, an der Oberfläche oder an Spaltrissen. Hervorzuheben ist weiter, dass die Bleifäden in einer ganz bestimmten krystallographischen Richtung wachsen, gleichgültig wo die Elektroden angesetzt sind; sie können unter Umständen quer oder gar senkrecht auf der Verbindungslinie Kathode-Anode stehen. Die Erscheinungen bleiben dieselben, wenn man den Krystall während der Elektrolyse in Transformatorenöl legt. Nur kann man hier noch die Chlorentwicklung an der Anode verfolgen (Gasblasen). Ein anschauliches Beispiel für die streng krystallographische Orientierung ist in Figur 7 wiedergegeben, das die Elektrolyse eines vielkrystallinen Stücks zeigt. Die Bleiabscheidung erfolgte zur Hauptsache in Fäden, die von den Krystallitgrenzen ins Innere wuchsen. Sobald sie wieder eine Grenzfläche erreichten und in einen benachbarten, verschieden orientierten Krystall eintraten, wechselten sie die Richtung, was sich durch das ganze Aggregat hindurch vielmals wiederholt.

Im weitern wurden auch Bleichloridkrystalle aus Schmelzen auf ihr Verhalten bei der Elektrolyse geprüft. Aus ihnen lassen sich besonders leicht Spaltplatten nach der Hauptspaltungsrichtung herstellen. Die Elektrolysenprodukte scheiden sich hier in denselben oder sehr ähnlichen Formen ab wie in den vorher beschriebenen sublimierten Einkrystallen.

Es ist auch möglich, das gebildete Blei zu isolieren, z. B. durch Behandeln des elektrolysierten Krystalls mit Natronlauge und Lösen des entstandenen Bleioxyds mit Essigsäure. Die Bleidendriten und -fäden fallen jedoch dabei in einzelnen Körnern heraus, so dass die ganze ursprüngliche Anordnung zerstört wird.

c) Beziehungen zur Krystallstruktur.

Auf Grund der morphologischen Tatsachen ist es von grossem Interesse, die Beziehungen der Erscheinungsformen zu der Krystallstruktur zu untersuchen; denn es ist offensichtlich, dass der entscheidende Einfluss auf die Ausbreitungsart bzw. den Typus der ganzen Metallabscheidung vom Bleichloridgitter ausgeht und die Strukturelemente innerhalb der Gesamtmasse erst sekundär die für Blei charakteristische Form und Gestalt annehmen.

Für die krystallographische Orientierung des Bleichlorids sind Spaltstücke aus Schmelzen am besten geeignet. Das Salz krystallisiert rhombisch-bipyramidal[1]).

Krystallographische Achsen
$a : b : c = 0{,}5952 : 1 : 1{,}1872$
Spaltbarkeit (001) vollk.
Doppelbrechung +
Ebene der optischen Achsen b (010)

a ist erste Mittellinie, fällt also mit der Richtung grösster Lichtbrechung zusammen. Die beiden Achsen a und b in den Spaltplatten lassen sich im Polarisationsmikroskop durch die Interferenzfarben bei der Anwendung von Kompensatoren leicht identifizieren.

H. Braekken hat die Gitterkonstanten für $PbCl_2$ bestimmt und das Strukturbild entworfen[2]):

$$a = 4{,}525;\quad b = 7{,}608;\quad c = 9{,}030\ \text{Å};\quad \text{Raumgruppe } V_h^{16}$$

In Figur 8 ist diese Struktur in der a-Richtung projiziert. Die Ionen liegen in der Zeichenebene. Ausserdem sind noch die Bleiionen eingezeichnet, die um a 2 hinter dieser Ebene liegen. Die vorzügliche Spaltbarkeit nach (001) erklärt sich durch Schichtenbildung in der Ebene ab, innerhalb deren die Ionen dichter gepackt sind. Es macht sich hier schon die Polarisierbarkeit und Deformation der Ionen geltend.

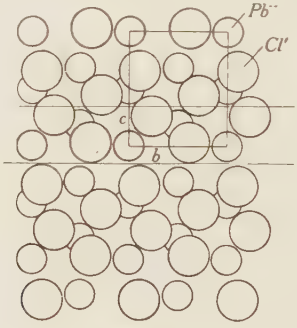


Fig. 8.
$PbCl_2$-Gitter.

An allen Präparaten findet man nun bei der Elektrolyse, dass weitaus die meisten Fäden senkrecht zu den Spaltflächen laufen, also in Richtung [001]. Dies aber ist die Richtung des grössten Identitätsabstandes im Gitter. Nur selten findet man auch Ausbildungen nach der Richtung [010], die in dünnen Platten durch Nebeneinanderreihen von [001]-Fäden zustandekommen. Die dendritischen Formen sind bedeutend weniger streng orientiert. Die Hauptäste wachsen in der Ebene [100], jedoch sind auch Ausbildungen in der Spaltebene [001] beobachtet worden.

Die Bleiabscheidungen unterscheiden sich hier insofern von solchen aus Lösungen, als sie mehr oder weniger streng gesetzmässig im Elektrolyten angeordnet sind.

[1]) *Groth*, Chemische Krystallographie, I. Teil (1906).
[2]) *H. Braekken*, Z. Kryst. [A] **83**, 222 (1932).

d) Zersetzungsspannungsmessungen und Stromspannungskurven. (Gültigkeit des *Ohm*'schen Gesetzes.)

Es wurde nun versucht, durch Aufnahme von Stromspannungskurven einen Aufschluss über die Ausbildung der Abscheidungsformen zu erhalten. Stromspannungskurven sind bei festen Elektrolyten schon mehrfach aufgenommen worden, um mit ihrer Hilfe die Zersetzungsspannungen zu verfolgen. Aus naheliegenden Gründen wurden dabei in erster Linie die relativ gutleitenden Silbersalze in Betracht gezogen. So haben schon *Friederich* und *Meyer*[1]) bei einer Reihe von festen Verbindungen Zersetzungsspannungen an Platinelektroden als Kriterium für Ionen- oder Elektronenleitung bestimmt. Die Stromspannungskurven beginnen bei reinen Ionenleitern immer etwas vor dem Zersetzungspunkt mit kleinen Restströmen. Die genaue Lage des Zersetzungspunktes lässt sich graphisch aus dem weitern Kurvenverlauf extrapolieren oder kann durch Senken der Spannung bis zur Nullstellung des Ampèremeters bestimmt werden.

Genaue EMK-Messungen von festen Silber-Halogen- und Blei-Halogenketten nach dem Schema Me/MeHal fest/Hal liegen z. B. vor von *Katayama*[2]) und von *Reinhold*[3]). Man darf annehmen, dass hier, wo schon von Anfang an die vollständigen Ketten vorhanden sind, die Zufälligkeiten und Sekundäreinflüsse viel weniger mitspielen als bei den Zersetzungsmessungen, wo die Bildung des Gegenelements ja durch kleinste Stoffmengen erfolgt. Die grössten Schwierigkeiten macht immer die Halogenelektrode; schon geringe Diffusion des Halogens nach der Kathode verunmöglicht genaue Messungen.

Auch die Frage der Gültigkeit des *Ohm*'schen Gesetzes für die mittleren und guten Leiter spielt hier herein. Sie ist erwiesen im Gebiet niederer Gleichspannungen[4]).

Andere Ergebnisse wurden erhalten bei den schlechtleitenden Elektrolyten vom Typ des Steinsalzes, die bei unsern eigenen Versuchen (mit Bleichlorid usw.) berücksichtigt werden mussten und daher hier angeführt werden mögen. Mit zunehmender Feldstärke im Gebiet von mehreren Tausend Volt cm kann meist auch eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet werden. Diese erweist sich im allgemeinen als stark abhängig von der Vorbehandlung und den Verunreinigungen des Materials. Bei solchen Leitern spielt auch die Ausbildung von Raumladungen eine grosse Rolle und die damit zusammenhängende Hochspannungspolarisation ist von ganz anderer Grössenordnung als die galvanische Polarisation. Alle diese Ein-

[1]) *Friederich* und *Meyer*, Z. El. Ch. **32**, 566 (1926).
[2]) *Katayama*, Z. physikal. Ch. **61**, 566 (1908).
[3]) *Reinhold*, Z. anorg. Ch. **171**, 181 (1928).
[4]) *W. Jost*, Z. physikal. Ch. [B] **6**, 210 (1929).

Flüsse erschweren eine genaue Messung des Leitvermögens. Meist erhält man verschiedene Werte, je nach der Dauer der Spannungsdurchgang; die Einsatzwerte sind stets höher als die Dauerleitfähigkeiten.

Im allgemeinen erhält man bei Stoffen, die man normalerweise als Isolatoren bezeichnet, Stromspannungskurven, die bei hohen Spannungen ein „Ansteigen" Anwachsen der Stromstärke zeigen, wobei die Spannung wieder etwas absinkt. Nach A. *Worobjew*[1] ist diese Erscheinung als Elektronenstrom anzusehen.

Bei unseren Messungen verwendeten wir geschliffene Platten aus Schmelzen oder Presskörper, deren Herstellung in einer massiven eisernen Matrize mit Stahleinlage geschah.

Die Versuche ergaben Folgendes:

Im Gebiet niedriger Spannungen bei verschiedenen Temperaturen erhält man Kurven, die vom Zersetzungspunkt ausgehen, ungefähr dem Ohmschen Gesetz folgend. Der Kurvenverlauf zeigt im Einzelnen aber wellige Linien, steilere Anstiege wechseln mit flacheren Stücken ab. Gerade Kurven erhält man im allgemeinen, wenn man mit der Spannung und somit mit der Stromstärke von höheren Werten gegen kleine misst. (Der Stromkreis blieb während der Messungen stets geschlossen.) Man braucht diese Erscheinungen nicht auf die Änderung der Eigenleitfähigkeit des Krystalls zurückzuführen; denn einmal nimmt ja die Leitfähigkeit durch das kathodisch abgeschiedene Blei immer etwas zu und dann sind Störungen durch das anodisch entwickelte Chlor zu erwarten. Durch Eindiffundieren in den Elektrolyten oder Entweichen kann es verschiedene Polarisation und wechselnde Übergangswiderstände erzeugen. Die Übergangswiderstände wurden durch sorgfältiges Anschleifen des Krystalls, in einigen Fällen, besonders bei Presskörpern, durch Dazwischenbringen einer Graphitschicht gegen die Platinelektroden möglichst herabgesetzt. Die Lage der Zersetzungspunkte war etwas höher als die aus der Literatur bekannten EMK-Messungen der $Pb|PbCl_2|Cl_2$-Kette. So wurde bei 115° 2,03 Volt und bei 330° 1,65 Volt gefunden. Der Charakter der Kurven bei verschiedenen Versuchstemperaturen ist aus Figur 9 ersichtlich.

Interessante Resultate ergab die Stromspannungsmessung im Gebiet höherer Spannungen, wobei prinzipiell gleiche Kurven erhalten wurden, wie sie *Worobjew*[2] für isolierende Materialien angibt. Die ungefähre Geradlinigkeit der Kurve erstreckt sich bei Versuchen bei Zimmertemperatur bis in ein Spannungsgebiet von etwa 3000 Volt für einen Elektrodenabstand von 5 mm. Von einer gewissen Spannung an steigt jedoch die Stromstärke spontan an, bis die

[1] *A. Worobjew*, Z. Physik **93**, 269 (1935).
[2] *A. Worobjew*, Z. Physik **93**, 269 (1935).

maximale Stromstärke der Influenzmaschine erreicht ist (ungefähr 0,2 MA). Im Augenblick des Anstieges steigt meist auch die Spannung noch um wenige Hundert Volt, um dann aber abzusinken auf etwa 2000 Volt, immer bei maximaler Stromstärke. Als Beispiel aus einer

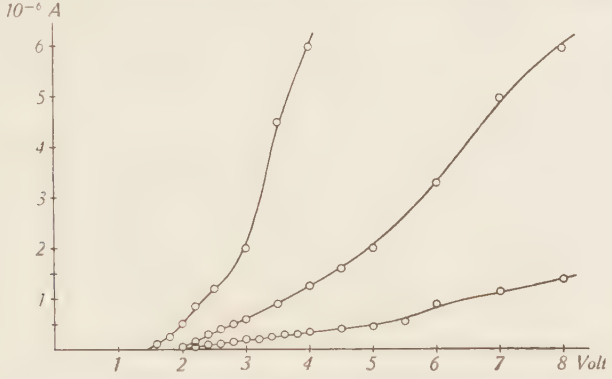


Fig. 9.

grossen Zahl aufgenommener Kurven ist Figur 10 wiedergegeben. Von A bis B normaler Stromanstieg, von B spontaner Anstieg nach C, langsames Sinken der Spannung bis D. Nach einiger Zeit würde wegen Durchwachsens der Dendriten Kurzschluss entstehen, die Spannung würde auf Null sinken (G). Senkt man aber vorher (im Punkt D) die Spannung mit Hilfe der parallel geschalteten Glimmstrecke (durch Druckverminderung), so wird der grosse Strom nicht mehr aufrechterhalten, die Stromstärke sinkt mit dem Aufleuchten der Glimmstrecke auf einen kleinen Wert (E) und lässt sich wieder in die Nähe des Anfangswertes bringen (F). Unterbricht man den Strom und beginnt die Messreihe mit demselben Objekt von neuem, so erhält man eine Kurve, die der ersten parallel geht, aber etwas höher liegt. Der spontane Stromanstieg tritt bei etwas tieferer Spannung ein, was sich durch die leitfähigkeitsverbessernde Wirkung des schon abgeschiedenen Metalls leicht erklärt.

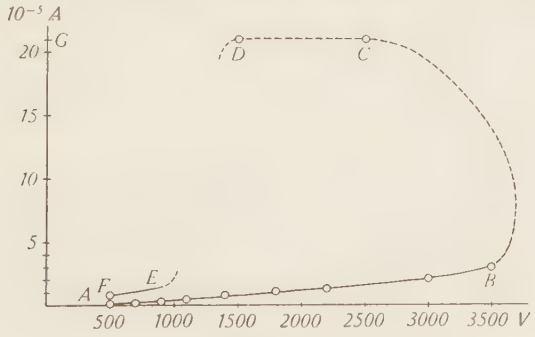


Fig. 10.

(Die angegebenen Spannungswerte erheben nicht Anspruch auf Genauigkeit. Sie sollen nur Charakter und Grössenordnung wiedergeben. Die Zahlen variieren nach der Herstellungsart, Abmessungen und Übergangswiderständen des Materials.)

Die Erscheinung des spontanen Stromanstiegs kann nicht auf Brückenbildung beruhen, denn die mikroskopische Beobachtung würde ein Durchwachsen zur Anode erkennen lassen. Auch fällt die Spannung nicht auf Null, sondern bleibt eine Zeitlang ziemlich konstant. Erst wenn Dendriten durchgewachsen sind, tritt richtiger Kurzschluss ein.

Um Brückenbildung sicher auszuschliessen, wurde zwischen Krystall und Elektroden je eine Schicht α-Silberjodid eingeschaltet (vgl. die Versuche von *Tubandt* und *Eggert*). Elektrolysenversuche bei 180° ergaben Stromspannungskurven von derselben Art wie Figur 10. Durch geeignete Abmessungen der Silberjodid-Schichten (Pastillen von ca. 1 mm Dicke) und des Bleichlorids (tafliger sublimierter Krystall, der Länge nach eingespannt) kann man erreichen, dass der Spannungsabfall praktisch ganz auf das Bleichlorid entfällt. Statt der Bleiabscheidungen findet man nun am Bleichlorid auf der Kathodenseite Bleijodid, während auf der Anodenseite Silberchlorid in strahliger Form anwächst, ganz wie man es nach der Anordnung der Kette und den Überführungszahlen erwarten muss:

$$Ag/\alpha\text{-}AgJ/PbCl_2/\alpha\text{-}AgJ/Ag-$$

(α-AgJ ist reiner Kationenleiter, $PbCl_2$ reiner Anionenleiter). Der spontane Stromanstieg bei der Elektrolyse von Bleichlorid tritt sowohl bei Verwendung von Platinelektroden wie von Bleielektroden ein.

Auffällig ist bei diesen Versuchen die Art der Bleiabscheidung. Im Gebiet des geradlinigen Stromanstiegs (A bis B) bemerkt man im Mikroskop nur mehr oder weniger regelmässige Dendritbildungen, sofern Öffnungs- und Schliessungsfunken vermieden werden. Sobald der spontane Stromanstieg beginnt, treten neben den Dendriten die schon beschriebenen Fäden nach [001] auf. Bei weiterem Stromdurchgang verdicken sie sich und es wachsen weitere Dendriten von ihnen aus, die schliesslich metallische Brückenbildung herbeiführen. Für die Deutung dieser Erscheinungen ist die Tatsache wichtig, dass das spontane Anwachsen der Stromstärke mit dem Auftreten der Bleifäden in einem ursächlichen Zusammenhang steht.

e) Leitungsmechanismus.

Im Folgenden soll versucht werden, ein Bild vom Leitungsmechanismus nach den beobachteten Erscheinungen zu geben. Im niedrigen Spannungsgebiet (bis ungefähr 2000 Volt) findet sozusagen normale Elektrolyse statt. Elektronenbewegungen im Krystallgitter im Sinne *v. Hippel*'s und Wärmeschwingungen der Ionen im Sinne *v. Hevesy*'s kommen noch nicht in Frage: Die Bleiionen werden an Ort und Stelle entladen durch Übertritt von Elektronen

von der Kathode bzw. vom schon ausgeschiedenen Blei in die zunächst gelegenen Teile des Elektrolyten. Die Chlorionen wandern zur Anode und werden dort entladen. Das $PbCl_2$-Gitter bricht zusammen und einen Teil seines Raumes nimmt das Blei ein. Dass in den dendritförmigen Ausscheidungen gewisse Richtungen bevorzugt sind, rührt vielleicht von der mehr oder weniger gittermässigen Anordnung der Lockerstellen her.

Der im Gebiet höherer Spannungen beobachtete spontane Stromanstieg lässt sich vielleicht am besten mit den Ansichten *v. Hippel's*[1]) über die elektrischen Durchschläge im Steinsalz erklären: Stossionisation durch beschleunigte Elektronen. Diese Leitungsart ist charakterisiert durch eine grössere Leitfähigkeit und durch das Einschlagen neuer, geradliniger Strombahnen; sie braucht zu ihrem Zustandekommen eine gewisse Feldstärke, kann aber bei kleineren Feldstärken noch fortbestehen, solange der Strom nicht unterbrochen wird. Die Vorzugsrichtung im Bleichloridgitter ist hier die Richtung der c-Achse, senkrecht zu den Schichten. In ihr bewegen sich primär die Elektronen, welche die Bahnen bezeichnen, längs denen nachher durch Überführung und Entladung der Ionen Metallausscheidungen entstehen.

2. Bleibromid.

Wegen der weitgehenden Ähnlichkeit der Krystallstrukturen von Bleichlorid und -bromid konnte man ebenfalls ähnliche Erscheinungen bei der Elektrolyse der beiden Verbindungen erwarten.

Bleibromid krystallisiert rhombisch-bipyramidal[2]).

Krystallographische Achsen:

$$a : b : c = 0{,}5883 : 1 : 1{,}1833$$

Spaltbarkeit [001] sehr vollk.

Gitterkonstanten[3]):

$$a = 4{,}71_5 \quad b = 8{,}02 \quad c = 9{,}48_5 \text{ Å}$$

Raumgruppe V_h^{16}

Charakteristisch ist auch hier die Schichtenbildung nach [001].

Zur Elektrolyse wurden Spaltstücke aus erstarrten Schmelzen verwendet. Durch Einschmelzen von Bleibromid in einem elektrischen Ofen in einer Bromwasserstoff-Atmosphäre und langsames Abkühlen entsteht ein krystallines Produkt, das auch grössere Einkrystalle enthält, die man leicht durch ihre vorzügliche Spaltbarkeit orientieren kann.

Die Elektrolyse wurde im Spannungsgebiet von einigen Tausend Volt in gleicher Anordnung wie beim Bleichlorid durchgeführt. In Krystallaggregaten bilden sich feinteilige Bleiausscheidungen, die

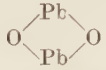
[1]) *A. v. Hippel*, Z. El. Ch. **39**, 506 (1933).
[2]) *Groth*, Chemische Krystallographie, I. Teil (1906).
[3]) *Nieuwenkamp* und *Bijvoet*, Z. Kryst. [A] **84**, 49 (1933).

oft an Krystallitgrenzen Halt machen. Spaltstücke zeigen bei höheren Spannungen stets Bleifäden, die senkrecht zu den Spaltflächen stehen, gleichgültig, wo man die Elektroden anlegt. Stromspannungsmessungen ergaben ähnliche Kurven wie beim Bleichlorid (vgl. Figur 10), d. h. zuerst langsamen Stromanstieg beim Erhöhen der Spannung und von einem gewissen Punkt an spontanes Zunehmen bis zur Maximalstromstärke, ohne dass die Spannung auf Null absinkt.

In Anbetracht der grossen Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Bleihalogenide können die beim Chlorid gegebenen Anschauungen auch auf das Bromid übertragen werden.

3. Gelbes Bleioxyd.

In der von *Halla* und *Pawlek*[1]) vorgeschlagenen Gitterstruktur von gelbem Bleioxyd bilden je zwei PbO eine Ringmolekel



Es war von Interesse, auch in diesem Fall zu untersuchen, ob und in welcher Form Elektrolysenprodukte auftreten.

Reinstes gelbes Bleioxyd wurde in einem Platintiegel eingeschmolzen (880°). Durch nicht zu schnelles und nicht zu langsames Abkühlen (etwa 1 ½ Stunden) gelingt es, die gelbe rhombische Modifikation in schönen hellgrünen Blättchen zu erhalten, die man leicht voneinander abziehen kann. Bei mechanischen Störungen wandelt sich diese Form leicht in die tetragonale, rote um.

Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr klein, kann aber durch Temperatursteigerung leicht vergrössert werden. Dünne Blättchen wurden auf einer Glimmerunterlage bis gegen 500° erhitzt und zwei federnde Platin-Elektroden angelegt. Bei einer gewissen Temperatur trat ziemlich plötzlich gute Leitfähigkeit auf. Die Spannung sank von 1500 auf einige Hundert Volt. Zwischen den Elektroden war zuerst immer eine fleckige Braunrotfärbung zu beobachten, wobei aber der Krystall klar durchsichtig blieb. Bei genügend langem Stromdurchgang erscheinen dann schwarze Bleinebel in streifiger Anordnung, vorwiegend parallel einer Krystallachse (Figur 11, Tafel I). Braunrotfärbung und Bleinebel scheinen zweidimensional zu sein und sich in der Blättchenebene (001) auszubreiten.

Wilfried Meyer[2]) hat an gesintertem Bleioxyd bei 500° Stromspannungsmessungen ausgeführt und elektronische Leitfähigkeit festgestellt. Die beobachteten Bleiausscheidungen lassen aber nicht daran zweifeln, dass, bei höheren Temperaturen wenigstens, neben Elektronenleitung auch Ionenleitung auftritt.

[1]) *Halla* und *Pawlek*, Z. physikal. Ch. **128**, 49 (1927).
[2]) *Wilfried Meyer*, Diss. Berlin 1926.

4. Silberchlorid.

a) Abscheidungsformen der Elektrolysenprodukte.

Die Elektrolyse des festen Silberchlorids wurde an Material aus erstarrten Schmelzen untersucht. Gefälltes Silberchlorid wurde zu diesem Zwecke in einem Porzellantiegel im elektrischen Ofen eingeschmolzen und hierauf langsam erkalten gelassen. Die zähe, duktile Masse lässt sich mit Hilfe einer scharfen Klinge in dünne, durchsichtige Blättchen schneiden, die, wenn nötig, noch durch Auswalzen mit einem Glasstab geglättet werden können. Besonders klare und farblose Erstarrungsprodukte erhält man nach längerem Einleiten von trockenem Chlor in die Schmelze[1]).

Ein Entscheid, ob die geschnittenen Platten Ein- oder Mehrkrystalle darstellen, lässt sich optisch nicht ohne weiteres treffen. Silberchlorid krystallisiert regulär und ist infolgedessen optisch isotrop. Durch längeres Tempern in Chloratmosphäre gelingt es jedoch in dünnen Platten die Krystallite sichtbar zu machen. Eine Orientierung nach den Krystallachsen ist aber nicht möglich.

Das Gitter ist nach dem Steinsalztyp (B_1) gebaut; die Länge der Würfelkante beträgt 5,54 Å[2]).

Die Elektrolyse wurde meist so ausgeführt, dass zwei federnde Silberelektroden auf die ausgeschnittenen Krystallplatten aufgedrückt wurden. Wenn die Stromstärken klein sind, d. h. von der Grössenordnung 10^{-6} Amp., entstehen in den meisten Fällen schön silberglänzende feine Dendriten von der Kathode aus, die vorzugsweise an der Oberfläche des Versuchsstücks wachsen, selbst wenn dieses in Transformatorenöl liegt. Beim Erreichen der Anode entsteht Kurzschluss. Figur 12, Tafel II, zeigt eine derartige oberflächliche Dendritbildung bei seitlicher Beleuchtung. Die Temperatur betrug um 120°, die angelegte Spannung 72 V. Feine Silberabscheidungen in Kathodennähe sind in Figur 13 wiedergegeben. Bei der Elektrolyse getemperter Blättchen erkennt man deutlich die Bevorzugung der Krystallitgrenzen für die ersten Silberabscheidungen (Figur 14), die die Ausgangsstellen für weitere dendritische Ausbildungen in der Nachbarschaft darstellen.

Sucht man durch Anwenden hoher Spannungen von einigen Tausend Volt grössere Stromstärken zu erzielen, tritt nach einiger Zeit Kurzschluss durch einen Schmelzkanal ein. Es erfolgt ein typischer Wärmedurchschlag. Diesem Durchschlag gehen charakteristische Erscheinungen voraus. An der Kathode entstehen blaue bis violette Verfärbungen, aus denen sich mit der Zeit feine rote Adern (Schläuche) bilden, die krystallographisch nicht orientiert, in schlangenförmigen Linien gegen die Anode wachsen und sich dabei stets verdicken (Figur 15). Zuerst gehen die Verfärbungen und Strom-

[1]) *Lorenz* und *Eitel*, Z. anorg. Ch. **91**, 57 (1915).

[2]) *Ewald* und *Hermann*, Strukturbericht 1913—1928.

bahnen vorwiegend Oberflächen und Krystallitgrenzen entlang, schliesslich durchsetzen sie dann auch die übrigen Teile (Figur 16). Wenn eine Ader die Anode erreicht hat und genügend dick geworden ist, schmilzt plötzlich ihr entlang durch Stromwärme das Silberchlorid zu einem Kanal und übernimmt den Stromtransport (Figur 17). Die Schmelzkanäle sind meist schwach gebogen und verbreitern sich gegen die Anode. Im Gebiet niedriger Spannungen traten sie nach längerer Elektrolysierdauer gewöhnlich auch auf.

Prinzipielle Unterschiede in den Entstehungsbedingungen für die roten bis blauen Verfärbungen einerseits und für die metallischen Dendriten anderseits konnten nicht sicher festgestellt werden, vielmehr traten die beiden Erscheinungen z. T. nebeneinander, z. T. als ineinander übergehende Formen auf. Krystallographische Orientierung der Elektrolysenprodukte nach dem Silberchloridgitter konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Sehr gut gelingt hier die Isolierung des Silbers durch Herauslösen des Silberchlorids mit Thiosulfatlösung. Die feinen Silberdendriten hängen grossenteils zusammen; der Schmelzkanal bildet eine Masse körnigen Silbers. Verfärbungen bleiben nach dem Herauslösen des Silberchlorids als dünne Häutchen oder Fetzen zurück.

b) Stromspannungskurven.

Die Zersetzungsspannung an Platinelektroden mit Graphitpulver als Übergang zum Krystall ergab sich bei 240° zu 1,0 V, in guter Übereinstimmung mit den Angaben *Reinhold*'s[1]) über die EMK der Kette $Ag/AgCl/Cl_2$; bei 237° 1,035 V. Bei hohen Spannungen erfolgt nach geringem Stromdurchgang Kurzschluss und Brückenbildung. Daher wurden auf Kathoden- und Anodenseite je eine gepresste Tablette α-Silberjodid eingeschaltet und die Silberchlorid-Platte der Länge nach dazwischen eingespannt, so dass der Widerstand der Silberjodid-Schichten sehr klein war gegenüber dem Silberchlorid. Bei 200° wurden Stromspannungskurven erhalten, die ganz ähnlich verliefen wie die früher bei Bleichlorid aufgenommenen (Figur 18).

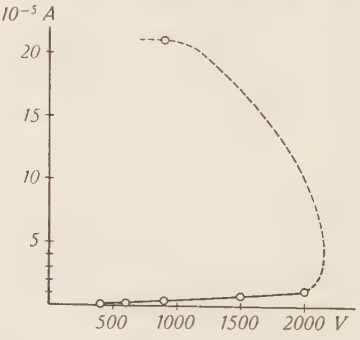


Fig. 18.

[1]) *Reinhold*, Z. anorg. Ch. **171**, 181 (1928).

Bis zu einer gewissen Spannung steigt der Strom nach dem *Ohm*'schen Gesetz an, dann setzt spontan ein starker Stromanstieg bis zur maximalen Stromstärke der Maschine und unter gleichzeitigem geringem Absinken der Spannung ein. Dieser Kurvenverlauf kann am selben Objekt mehrmals verfolgt werden.

c) Leitungsmechanismus.

Es soll im Folgenden versucht werden, die beobachteten Erscheinungen mit dem mutmasslichen Leitungsmechanismus in Zusammenhang zu bringen:

Im Gebiet kleiner Spannungen und Ströme überwiegt die Leitung der Oberfläche und an Krystallitgrenzen entlang, wobei das Silber in feinen dünnen Dendriten nach der Anode wächst. Es handelt sich hier vorwiegend um eine Leitfähigkeit, die durch Verunreinigungen oder Störstellen im Gitter bedingt ist.

Bei Anwendung hoher Spannungen treten zuerst immer blaue bis violette Verfärbungen auf, die sich auch im Innern des Elektrolyten ausbreiten. Sie bestehen im Einzelnen aus dünnen schlauchartigen Strombahnen, die sich im Verlauf der Elektrolyse stets verdicken. Meist verlaufen sie ganz unorientiert, in kurvenreichen Linien gegen die Anode. Die schliesslich erfolgende Bildung einer Schmelzrinne steht wohl im Zusammenhang mit der relativ geringen Schmelzwärme des Silberchlorids (3,05 kcal/Mol, bei $PbCl_2$ 5,2 kcal/Mol).

Das AgCl-Gitter übt einen viel geringeren Einfluss auf die Anordnung dieser Abscheidungen aus als z. B. das $PbCl_2$-Gitter auf die Abscheidungen des Bleis. Nur selten trifft man in einem Krystallit scharfe krystallographische Orientierung der Elektrolysenprodukte. Die ausgesprochene Duktilität weist schon auf einen Körper hin, der nicht stark heteropolar gebaut ist und infolgedessen ist die Platzwechselgeschwindigkeit des Silberions, das ja allein den Stromtransport besorgt, schon recht gross. Mit dieser Entartung des Silberions geht eine Auflockerung des Gitters einher und damit erklärt sich dessen geringer Einfluss auf die Anordnung der Metallabscheidungen. Den extremsten Fall der Gitterauflockerung trifft man dann beim α-Silberjodid.

Die Anschauungen *v. Hevesy*'s über die Leitfähigkeit und Diffusion in festen Elektrolyten[1]) erweisen sich hier sehr fruchtbar für das Verständnis des Leitfähigkeitsmechanismus.

5. α-Silberjodid.

Gefälltes Silberjodid wurde in einer kleinen Glasschale mit flachem Boden in dünner Schicht eingeschmolzen. Beim Abkühlen

[1]) *G. v. Hevesy*, Z. El. Ch. **39**, 490 (1933).

bildet sich das reguläre α-Silberjodid, das nur oberhalb 144,6° beständig ist. Es ist in der Durchsicht vollständig homogen, klar und braun und wandelt sich bei tieferer Temperatur rasch in die hexagonale Modifikation um.

Sehr merkwürdig ist das Gitter der α-Modifikation gebaut. Nach *Strock*[1]) ist es kubisch innenzentriert und besteht aus negativen Jodionen, während die zwei Silberionen der Elementarzelle völlig „gitterlos" über die 30 grössten Gitterlücken verteilt sind. Das Jodionengitter ist sozusagen von einer Silberionen-„Flüssigkeit" erfüllt; das Silberion ist in dieser Verbindung so entartet, dass seine Platzwechselgeschwindigkeit ein Maximum erreicht.

Bei der Elektrolyse wurden gewöhnlich zwei federnde Silberdrähte im Abstand von 3 bis 5 mm auf eine dünne Schicht gedrückt und der Vorgang mikroskopisch verfolgt. Die Leitfähigkeit um 150° ist vorzüglich. Bei einer Spannung von 72 V erhält man leicht Ströme bis 0,1 A, wobei kein Kurzschluss durch Brücken entsteht. Charakteristisch sind die Abscheidungsprodukte. Die kathodische Silberausscheidung ist immer ziemlich kompakt, klumpig und relativ grobkörnig. An der Anode bildet sich Jod und verbreitet sich in einem gewissen Umkreis um die Einstichstelle (Figur 19, Tafel II, durchfallendes Licht). Die Jodausscheidung trat trotz Verwendung von Silber als Anodenmaterial ein und verursachte meist nach einiger Zeit schlechten Kontakt und Funkenbildung („Anodeneffekt" wie bei Schmelzen).

In Figur 20 ist eine Silberausscheidung an der Kontaktfläche eines Presskörpers (Tablette von 9 mm Durchmesser und 2,5 mm Dicke) mit der Kathode (Platinblech) wiedergegeben. Deutlich zeigt sich hier die gleichmässige körnige Form des oberhalb 144,6° abgeschiedenen Silbers, die eine Brückenbildung zur Anode weitgehend ausschliesst und deshalb für die Überführungsmessungen so geeignet ist.

Der Einfluss der Gitterkräfte des α-Silberjodids auf die Abscheidungsformen des Silbers ist hier sehr klein geworden. Die Ausscheidungen erinnern deutlich an die körnigen Niederschläge, die man aus wässrigen Silbernitratlösungen erhält. In der Umgebung der Anode wird das Jod durch Entladung und durch Wegzug der Silberionen frei. Krystallographisch bevorzugte Richtungen sind weder an der Kathode noch an der Anode wahrzunehmen. Das röntgenographisch festgestellte Vorhandensein einer Silberionen-„Flüssigkeit" steht in offensichtlichem Zusammenhang mit der Morphologie der Abscheidungsformen.

IV. *Zusammenfassung.*

1. Es wird eine Übersicht gegeben über frühere Arbeiten, die sich mit den Metallabscheidungen in festen Elektrolyten befassen.

[1]) *Strock*, Z. physikal. Ch. [B] **25**, 441 (1934).

Für eine Erklärung der Erscheinungen ergibt sich die Notwendigkeit, Aussagen über den Leitfähigkeitsmechanismus zu machen. Als besonders fruchtbar erscheinen in dieser Hinsicht die Anschauungen *von Heresy*'s für die gutleitenden Salze, wo reine Ionenleitung vorliegt und diejenigen *von Hippel*'s über die Durchschlagserscheinungen bei den schlechtleitenden Körpern.

2. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die gestattet, die relativ gut leitenden Blei- und Silberhalogenide unter mikroskopischer Beobachtung zu elektrolysieren, wobei Temperatur, umgebendes Dielektrikum, Elektrodenform und -material und angelegte Spannung variiert werden können.

3. Bei der Elektrolyse der genannten Verbindungen treten charakteristische Metallabscheidungen auf, die speziell für Bleichlorid, Silberchlorid und z-Silberjodid näher beschrieben werden.

4. Im Gebiete niedriger Spannungen treten bei Bleichlorid stets dendritförmige Abscheidungen auf, deren Hauptäste eine schwach ausgeprägte krystallographische Orientierung nach dem Bleichloridgitter zeigen. Bei Verwendung von unangreifbaren Elektroden verlaufen die Stromspannungskurven vom Zersetzungspunkt an gemäss dem *Ohm*'schen Gesetz.

5. Im Gebiet hoher Spannungen von einigen Tausend Volt werden im Bleichlorid geradlinige Bleifäden beobachtet, die streng krystallographisch orientiert verlaufen, gleichgültig, wo die Elektroden angesetzt sind. Ihre Richtung fällt zusammen mit der Richtung des grössten Identitätsabstandes in der Elementarzelle des Bleichlorids (c-Achse) und steht senkrecht auf die Hauptspaltungsebene. Ihr Zustandekommen steht in Zusammenhang mit einem spontanen Stromanstieg, der sich bei einer gewissen Feldstärke in der Stromspannungskurve einstellt und vermutlich primär durch beschleunigte Elektronen im Bleichloridgitter verursacht wird.

6. Bei Bleibromid wurden im wesentlichen dieselben Erscheinungen beobachtet wie beim Chlorid, was in Anbetracht der weitgehenden Ähnlichkeit ihres Gitterbaus zu erwarten ist.

7. In dünnen Blättchen von gelbem Bleioxyd (rhombische Modifikation) erhält man bei höherer Temperatur und grossen Feldstärken hochdisperse schwarze Bleiabscheidungen, die vorwiegend in Streifen parallel einer Achse angeordnet sind. Die Erscheinung wird mit Ionenleitung in Zusammenhang gebracht.

8. Bei der Elektrolyse von Silberchlorid entstehen bei niedrigen Spannungen und kleinen Stromstärken vorwiegend feine metallglänzende Silberdendriten, die zu ihrer Ausbreitung Oberflächen und Krystallitgrenzen bevorzugen. Sie sind zusammenhängend und erzeugen bei Erreichen der Anode Kurzschluss. Diese Leitfähigkeit wird hauptsächlich auf Verunreinigungen oder Gitterstörstellen zurückgeführt.

9. Im Gebiet hoher Spannungen, wenn die entstehenden Ströme relativ gross sind, entstehen im Silberchlorid blaue bis rote Verfärbungen, aus denen sich eine grosse Zahl Adern und Schläuche entwickeln. Nach einiger Zeit erfolgt ein typischer Wärmedurchschlag, d. h. ein Schmelzkanal von der Kathode zur Anode längs einer der beschriebenen Strombahnen.

10. Eine krystallographische Orientierung der Silberabscheidungen in Silberchlorid wird nicht beobachtet, was in Zusammenhang gebracht wird mit dem schwach heteropolaren Bau des Silberchloridgitters und damit mit der grösseren Beweglichkeit des Silberions.

11. Bei der Elektrolyse von Hochtemperatur-Silberjodid (α) entstehen immer körnige und ziemlich kompakte Silberabscheidungen, die nie krystallographisch orientiert sind. Das Silberion ist in diesem Fall so entartet, dass es keine festen Gitterplätze einnimmt und sich ähnlich wie in einer Flüssigkeit zwischen den Jodionen frei bewegen kann. Der Einfluss des Gitters auf die Metallabscheidungen ist demnach verschwindend klein geworden und diese kommen in ihrer Morphologie den Abscheidungsformen aus wässrigen Lösungen nahe.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

Lebenslauf

Ich wurde am 15. April 1909 in Bern geboren, durchlief die bernischen Schulen und bestand im Herbst 1928 an der Realschule des städtischen Gymnasiums die Maturitätsprüfung. Seit dieser Zeit wiedmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Bern und wurde 1932 Assistent am anorganischen Laboratorium des chemischen Instituts.